

課題名 (タイトル) :

第一原理計算による有機導体の電子構造に関する理論研究

利用者氏名 : ○圓谷 貴夫

所属 : 加藤分子物性研究室

1. 本課題の研究の背景、目的、関係するプロジェクトとの関係

分子性物質はユニットとなる分子を合成化学的にデザインすることができるという利点があり、物性探索や望まれる特性を持つ物質の開発に極めて重要な物質群である。中でも、カチオン/アニオン-ラジカル塩は低次元性、強い電子相関、格子の柔らかさなどに由来して、伝導性や磁性の観点で多様な物性を示す。密度汎関数理論に基づく第一原理計算は多種多様な物質系の結晶構造と物性を、汎用性と定量性をもって議論可能とする。分子性物質に適用することで本研究室の実験グループと相補的な役割を果たし、様々な物性発現の機構を明らかにすることを目的に研究を進めている。

最近合成された水素結合を含む分子性导体 κ -H₃(Cat-EDT-TTF)₂ は、常圧でダイマー型 Mott 絶縁体であると考えられ、量子スピン液体状態を示す可能性が実験的に示唆されていることから注目されている。その分子ユニットを図 1 (a) に示す。この物質は、他の多くの分子性导体と異なり、伝導層間に絶縁層が存在しない。(図 1 (b) 参照) そのため、伝導層間の 3 次元的な相互作用が無視できないほど大きいと考えられる。二次元(bc)面内では、二量体が井桁 (κ) 型に配列している。

(図 1 (c) 参照) また、異なる伝導層に属する 2 つの H(Cat-EDT-TTF) ユニット間で 1 つの水素 (H) を共有する特異な構造を有する。電気抵抗の温度依存性は 1.6 GPa まで非金属的なふるまいを示すことが実験で確認されている。一方、TTF の硫黄 (S) 原子の 2 つをセレン (Se) に置換した同形物質である κ -H₃(Cat-EDT-ST)₂ は、加圧すると電気抵抗は単調に減少し、2.2 GPa で金属化する。しかし、スピン間にどのようなフラストレーションが起っているのか、絶縁層がないことが電子状態にどのような変化が現れるのか、また、結

晶中の水素の振る舞いが物性にどのような役割を果たしているのかは明らかになっていない。

2. 具体的な利用内容、計算方法

密度汎関数理論に基づき、一般化密度勾配近似 (GGA) の範囲内で第一原理計算を実行した。一電子 Kohn-Sham 方程式は全電子フルポテンシャル線形補強平面波 (All-electron Full-potential Linear Augmented Plane Wave) 法によりセルフコンシステントに解いた。さらに、電子構造に見られる異方性を定量的に評価するために、第一原理計算で得られたフェルミエネルギー付近のバンド構造への数値フィッティングから有効モデルを構築し、有効遷移積分を導出した。

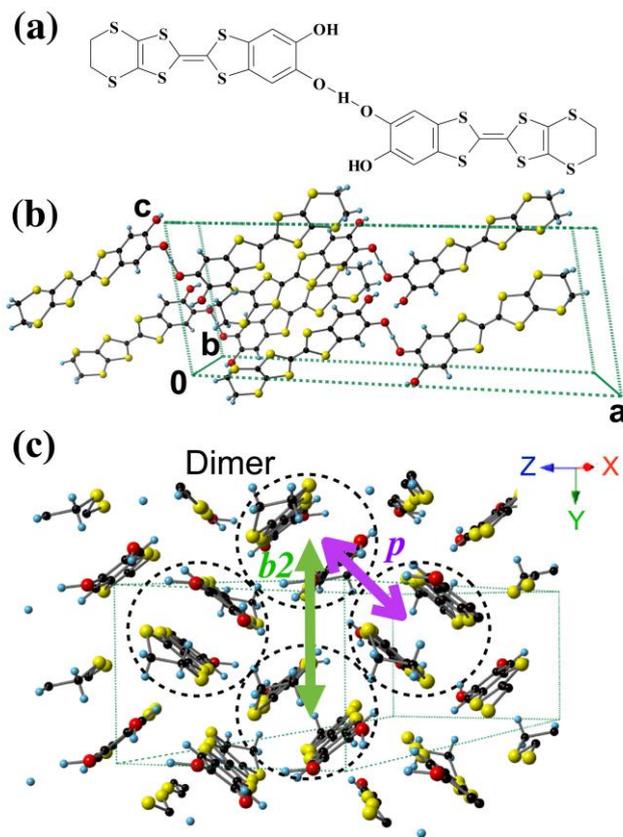


図 1 (a) H₃(Cat-EDT-TTF)₂ の分子構造、(b) κ -H₃(Cat-EDT-TTF)₂ の結晶構造、(c) 二次元(bc)面から見た κ -H₃(Cat-EDT-TTF)₂ の結晶構造

3. 結果

本研究では、まず、第一原理計算手法を用いて、 $\kappa\text{-H}_3(\text{Cat}\cdot\text{EDT}\cdot\text{TTF})_2$ の常圧における電子状態を調べた。その結果、典型的なダイマー型 Mott 絶縁体 $\kappa(\text{BEDT}\cdot\text{TTF})_2X$ によく似た 2 次元的なバンド構造を示すことが明らかとなった。第一原理バンド構造から、ダイマー間の有効飛び移り積分を求め、2 次元面内と面間の飛び移り積分を定量的に見積もった。2 次元面内の三角格子の異方性を調べた結果、 $b+c$ 方向の飛び移り積分(b_2)が他の方向(p)よりも大きいことがわかった。本計算で求めた有効遷移積分の比 (b_2/p) は、1.23 である。これら系の描像として、一次元スピン鎖が 2 つの鎖間相互作用によってフラストレートしている系の可能性を提案した。その同形物質である Se 体 $\kappa\text{-H}_3(\text{Cat}\cdot\text{EDT}\cdot\text{ST})_2$ において、その比は 1.48 とより一次元鎖のカップリングがより強い傾向にある。また、2 つの物質共、伝導層間の 3 次元的な飛び移り積分は面内のものと比較して無視できず、典型的な電荷移動型 2 次元分子性導体と比べて大きい。伝導層間には 2 つの比較的大きな有効交換積分があり、ダイマー間を三角形で結ぶことが可能であることから、層間においてもフラストレーションをしている可能性がある。

さらに、分子ユニット間に存在する水素の断熱ポテンシャル面を第一原理計算により得られる全エネルギーを用いて描いた。その結果、比較的平らなポテンシャル面が得られたことから、水素はポテンシャル面上を空間的な広がりをもって自由に動いていると考えられる。

本研究は、宮崎剛氏 (物材機構)、妹尾仁嗣氏 (理研、古崎物性理論研究室)、加藤礼三氏 (理研) との共同研究による。

4. まとめ

本年度は、常圧における $\kappa\text{-H}_3(\text{Cat}\cdot\text{EDT}\cdot\text{TTF})_2$ および、 $\kappa\text{-H}_3(\text{Cat}\cdot\text{EDT}\cdot\text{ST})_2$ の電子構造を調べ、フラストレーションの可能性を検討した。

5. 今後の計画・展望

水素が秩序化した場合に、電子構造がどのようになるのかを明らかにする。また、圧力下において $\kappa\text{-H}_3(\text{Cat}\cdot\text{EDT}\cdot\text{TTF})_2$ と $\kappa\text{-H}_3(\text{Cat}\cdot\text{EDT}\cdot\text{ST})_2$ で電子構造や水素結合がどのように異なるのかを議論する。

平成 25 年度 RICC 利用研究成果リスト

【論文、学会報告・雑誌などの論文発表】

【国際会議などの予稿集、proceeding】

【国際会議、学会などでの口頭発表】

Takao Tsumuraya, Hitoshi Seo, Reizo Kato, Tsuyoshi Miyazaki
First-Principles Study on New Spin Liquid Candidate κ -H₃(Cat-EDT-TTF)₂
APS March Meeting 2014 Denver, CO, USA, 2014.3.3-7

圓谷貴夫、妹尾仁嗣、宮崎剛、加藤礼三
第一原理計算による κ -H₃(Cat-EDT-TTF)₂ の電子状態
日本物理学会 2013 年秋季大会 徳島大学, 2013.9.25-28

【その他】